

EP US

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6127PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04537	国際出願日 (日.月.年) 24.08.99	優先日 (日.月.年) 28.08.98
出願人(氏名又は名称) 鐘 淵 化 学 工 業 株 式 会 社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。  
☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**This Page Blank (uspto)**

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

メタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物 (A) 50～99重量部を乳化重合して得られた比粘度  $\eta_{sp}$  が 0.7 以上である (共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチルを除く (メタ)アクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物 (B) 50～1重量部を合計量が 100 重量部となるように添加・重合して得られた、比粘度  $\eta_{sp}$  が 0.5 以上である重合体混合物からなる塩化ビニル系樹脂用加工助剤及びそれを塩化ビニル系樹脂に配合してなる、加工性、物理特性に優れた (発泡) 成形体を与える塩化ビニル系樹脂組成物。

**This Page Blank (uspto)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C08L27/06 , C08J 9/04 , C08F265/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C08L1/00-101/14, C08J9/00-9/42 ,  
C08F251/00-289/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 47-23443, A (鐘淵化学工業株式会社) 12. 10月. 1972 (12. 10. 72), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第9-15行及び第5頁右上欄第9行-第9頁左下欄 第13行 (ファミリーなし)	1, 3
X	J P, 49-90338, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 8月. 1974 (29. 08. 74), 特許請求の範囲及び 第19頁左下欄第18行-第24頁右上欄13行 &NL, 7317580, A &DE, 2363564, A &FR, 2212351, A &JP, 52-1745, B2 &US, 4052482, A &NL, 157337, B &CA, 1038534, A &DE, 2363564, B	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 11. 99

国際調査報告の発送日

30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

**This Page Blank (uspto)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&NL, 157337, C &DE, 2363564, C	
X	JP, 49-120945, A (三菱レイヨン株式会社) 19. 11月. 1974 (19. 11. 74), 特許請求の範囲 &DE, 2414561, A &FR, 2223404, A &AU, 6685574, A &US, 3925510, A &JP, 51-33821, B2 &GB, 1453109, A &IT, 1007491, A &FR, 2223404, B &CA, 1026889, A &DE, 2414561, B &DE, 2414561, C &NL, 159422, B	1, 3
X	JP, 50-123764, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP, 1-215846, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 8月. 1989 (29. 08. 89), 特許請求の範囲, 第	1, 3
Y	3頁左上欄第2-19行及び第4頁右上欄第6-9行 (ファミリーなし)	2, 4
A	JP, 50-123761, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 56-163139, A (三菱レイヨン株式会社) 15. 12月. 1981 (15. 12. 81), 第5頁左下欄第9 -16行 &EP, 40543, A &US, 4520166, A &EP, 40543, B &JP, 63-65702, B2	1-4
A	JP, 60-258241, A (日本ゼオン株式会社) 20. 12月. 1985 (20. 12. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 10-17626, A (呉羽化学工業株式会社) 20. 1月. 1998 (20. 01. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 10-182911, A (日本ゼオン株式会社 外1名) 7. 7月. 1998 (07. 07. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

**This Page Blank (uspto)**





<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C08L 27/06, C08J 9/04, C08F 265/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/12621</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年3月9日(09.03.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/04537  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年8月24日(24.08.99)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/243343      1998年8月28日(28.08.98)      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 阪下典子(SAKASHITA, Noriko)[JP/JP] 〒673-0018 兵庫県明石市西明石北町3丁目3-26-301 Hyogo, (JP) 三木康弘(MIKI, Yasuhiro)[JP/JP] 〒672-8002 兵庫県姫路市北原881 Hyogo, (JP) 高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高德町1-2-13-202 Hyogo, (JP) <b>(74) 代理人</b> 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL)  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54) Title: PROCESSING AID FOR VINYL CHLORIDE RESIN AND VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを含んだ塩化ビニル系樹脂組成物  <b>(57) Abstract</b> A processing aid for vinyl chloride resins which comprises a polymer mixture having a specific viscosity $\eta_{sp}$ of 0.5 or higher obtained by emulsion-polymerizing 50 to 99 parts by weight of a monomer mixture (A) consisting mainly of methyl methacrylate to obtain a latex of a (co)polymer having a specific viscosity $\eta_{sp}$ of 0.7 or higher, adding 50 to 1 part by weight of a monomer mixture (B) consisting mainly of one or more (meth)acrylic esters excluding methyl methacrylate to the latex, and polymerizing the monomer mixture (B) in the presence of the latex, the total amount of mixtures (A) and (B) being 100 parts by weight; and a vinyl chloride resin composition which comprises the processing aid and a vinyl chloride resin and gives a (foamed) molding excellent in processability and physical properties.		

メタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物 (A) 50 ~ 99 重量部を乳化重合して得られた比粘度  $\eta_{sp}$  が 0.7 以上である (共) 重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチルを除く (メタ) アクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物 (B) 50 ~ 1 重量部を合計量が 100 重量部となるように添加・重合して得られた、比粘度  $\eta_{sp}$  が 0.5 以上である重合体混合物からなる塩化ビニル系樹脂用加工助剤及びそれを塩化ビニル系樹脂に配合してなる、加工性、物理特性に優れた (発泡) 成形体を与える塩化ビニル系樹脂組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン				
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

## 明 細 書

### 塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを 含んだ塩化ビニル系樹脂組成物

#### 技術分野

本発明は、塩化ビニル系樹脂用加工助剤、およびそれを含んだ加工性にすぐれ、物理特性にすぐれた成形体または良好な特性を有する発泡成形体を与える（発泡剤含有）塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよび（または）アクリル酸エステルとを主成分とする塩化ビニル系樹脂用加工助剤に関し、また該加工助剤、塩化ビニル系樹脂、さらには任意成分である発泡剤を含有する（発泡剤含有）塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

#### 背景技術

塩化ビニル樹脂は物理的性質および化学的性質にすぐれた成形体を与えるため、種々の分野で広く使用されている。しかし、加工温度が熱分解温度に近いため、成形可能な温度領域が狭く、しかも熔融状態になるまでの時間が長いなど、種々の加工上の問題がある。

今日、前記加工上の問題を克服しようとする多くの技術が知られている。代表的な技術としては、たとえば塩化ビニル樹脂に可塑剤を添加する技術、塩化ビニルに他の単量体、たとえば酢酸ビニルなどを共重合させた塩化ビニル系樹脂を使用する技術、塩化ビニル樹脂に他の樹

脂成分を混合する技術などが知られている。

しかし、これらのいずれの技術も、塩化ビニル樹脂固有のすぐれた物理的性質、化学的性質を保持したままで加工性を充分に向上させることはできていない。たとえば塩化ビニル樹脂に可塑剤を添加したり、塩化ビニルに他の単量体を共重合させた塩化ビニル系樹脂を使用した場合には、成形体の物理的性質が大きく変化する。また、塩化ビニル樹脂に他の樹脂成分を混合したものの多くは、成形加工時の熔融粘度を低下させることによって加工温度を低下させようとするものである。これらの方法は見かけ上は塩化ビニル樹脂の流動性を向上させるが、実際には混練エネルギーが流動によって消費されてしまうため、塩化ビニル樹脂のゲル化は不十分となる。したがって、たとえば透明性が要求される用途では、見かけ上は透明になっていてもその物理的性質は充分にゲル化された塩化ビニル樹脂に比べて劣るという問題が生じる。

前記のような問題を解決するために、特公昭40-5311号公報には、比較的高分子量のメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体を加工助剤として配合する方法が提案されている。しかし、添加された加工助剤が成形品の中で未ゲル化物（一般に「フィッシュアイ」とよばれる）として残りやすく、そのため製品の外観を損いやすい。また、製品光沢の向上、2次加工性の向上、発泡成形時の比重低下など、その他の加工助剤の添加効果も充分に発現されない。

また、特公昭52-49020号公報および同53-2898号公報には、メタクリル酸メチルの重合体または優位量のメタクリル酸メチルと劣位量のアクリル酸エ

ステルとの共重合体のラテックスの存在下に、優位量のアクリル酸エステルと劣位量のメタクリル酸エステルとを重合させた２段重合体を加工助剤として配合する方法が開示されている。しかし、この方法は前記未ゲル化物の発生の防止に効果を示すが充分ではなかった。また、配合や用途によっては、塩化ビニル系樹脂に添加した場合に成形体の透明性の低下、ゲル化度の低下、高温時の伸びなどの２次加工性の低下など、加工助剤が十分に塩化ビニル系樹脂中に分散していないことが原因と推定される諸問題が生じる場合があった。

また、近年、塩化ビニル系樹脂を軽量化し、成形品コストを低下させる手段として、発泡成形が注目されている。前記塩化ビニル系樹脂の発泡成形においては、一般にメタクリル酸メチルを主成分とする加工助剤を発泡剤と組み合わせて使用する方法が知られている。しかし、現状では成形品の外観を均一にし、かつ発泡セルを細かく均一に保持したまま、３倍程度以上に発泡倍率を上げることは困難である。一方、市場からは塩化ビニル系樹脂のさらに高い倍率の発泡体が強く要求されている。

特公昭４０－５３１１号公報に開示されているように、従来からメタクリル酸メチルを主成分とする高分子量の共重合体を塩化ビニル系樹脂に添加することで加工性を改良し得ることは知られており、より高分子量のものほどその効果が高くなることは予測できる。しかし、ただ単に加工助剤の分子量をあげただけのものは、塩化ビニル系樹脂に添加した場合に透明性の低下が生じるのみならず、塩化ビニル系樹脂のゲル化度が低下したり、高温時の伸びなどの２次加工性も低下することがあり、必ず

しも実用に適するものでない。

最終的な組成物中での加工助剤の微細構造がどのように影響しているかは未だ詳細には不明である。しかし、加工助剤をより高分子量化することにより、その分散性が低下することが原因であると考えられる。

### 発明の開示

前記のごとき実状に基づき、より少量の添加で塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化性を改善し、加工性をよくし、さらに発泡性を大幅に改良する加工助剤について組成の面から鋭意検討を行った。その結果、充分高分子量化したメタクリル酸メチルを主成分とする特定組成の（共）重合体ラテックスの存在下で、特定組成および特定量の単量体を重合させて外層を形成したものを加工助剤に用いることにより前記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

メタクリル酸メチル 51 ～ 100 重量%、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも1種の単量体 0 ～ 49 重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0 ～ 20 重量%とからなる単量体混合物（A） 50 ～ 99 重量部を乳化重合して得られた比粘度  $\eta_{sp}$  が 0.7 以上である（共）重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル 0 ～ 49 重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも1種の単量体 51 ～ 100 重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0 ～ 20 重量%

とからなる単量体混合物（B）50～1重量部を、合計量が100部となるように添加・重合して得られた比粘度 $\eta_{sp}$ が0.5以上である塩化ビニル系樹脂用加工助剤（請求の範囲第1項）、

塩化ビニル系樹脂用加工助剤が発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤である請求項1記載の加工助剤（請求の範囲第2項）、

塩化ビニル系樹脂100重量部および請求項1記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0.1～30重量部からなる塩化ビニル系樹脂組成物（請求の範囲第3項）、および塩化ビニル系樹脂100重量部、請求項1記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0.1～30重量部および発泡剤を添加してなる発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物（請求の範囲第4項）

に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴は、1段目の成分としてメタクリル酸メチルを優位量含む単量体混合物（A）を乳化重合して得られる（共）重合体（以下、「1段目重合体混合物」ともいう）の存在下で、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも1種の単量体を優位量含む単量体混合物（B）を添加・重合して得られる（共）重合体混合物（以下、「2段重合体混合物」ともいう）からなる2段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用加工助剤に用いることにある。ここで、メタクリル酸メチルを優位量含む（共）重合体（以下、「1段目重合体」ともいう）の比粘度 $\eta$

$s_p$  は 0.7 以上であり、また 2 段重合体混合物の比粘度  $\eta_{s_p}$  は 0.5 以上である。

ここで、比粘度  $\eta_{s_p}$  は試料 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解した溶液を用いて、30℃で測定した値を示す。

前記 2 段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用加工助剤に用いることにより、以下の加工助剤の添加によって期待される効果を顕著に発現させることができる。

- ① 少量の添加で、塩化ビニル系樹脂が本来有するすぐれた物理的、化学的特性を損うことなく、ゲル化を促進し、また 2 次加工性を改良することができる。
- ② 発泡成形時の比重を低下させることができる。
- ③ 製品の光沢を向上させることができる。

本発明の加工助剤は、単量体混合物 (A) を乳化重合して得られた 1 段目重合体のラテックスの存在下で単量体混合物 (B) を添加し、重合して得られる 2 段重合体混合物からなり、塩化ビニル系樹脂のすぐれた透明性などの性質を低下させることなしに、すぐれたゲル化性、加工性などの特性を与えるものである。

単量体混合物 (A) は、メタクリル酸メチル 51 ~ 100 重量%、好ましくは 60 ~ 90 重量%、さらに好ましくは 70 ~ 85 重量%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれた単量体 0 ~ 49 重量%、好ましくは 0 ~ 40 重量%、さらに好ましくは 0 ~ 30 重量%と、これらと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 20 重量%、好ましくは 0 ~ 10 重量%、さらに好ましくは 0 ~ 5 重量%とからなる。



単量体混合物（A）中のメタクリル酸メチルの割合が51重量％未満の場合には、透明性、加工性などが低下する。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた単量体が49重量％をこえると透明性、加工性などが低下する。さらにこれらと共重合可能なビニル系単量体が20重量％をこえるとゲル化性、透明性が低下する。

単量体混合物（A）中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1～8のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

単量体混合物（A）中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

単量体混合物（A）を乳化重合して得られた（共）重合体（1段目重合体）の比粘度 $\eta_{sp}$ は0.7以上、好ましくは0.7～1.9、より好ましくは0.8～1.8、

とくに好ましくは 0.9 ~ 1.7 である。ここで、比粘度  $\eta_{sp}$  は試料 0.1 g をクロロホルム 100 ml 中に溶解させ、30℃で測定した値である。比粘度が 0.7 未満の場合には、十分な加工性が得られなくなる。また、1.9 をこえると透明性、加工性が低下する傾向がある。

単量体混合物 (B) は、メタクリル酸メチル 0 ~ 49 重量%、好ましくは 20 ~ 49 重量%、さらに好ましくは 30 ~ 45 重量%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも 1 種の単量体 51 ~ 100 重量%、好ましくは 51 ~ 80 重量%、さらに好ましくは 55 ~ 70 重量%と、これらと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 20 重量%、好ましくは 0 ~ 10 重量%、さらに好ましくは 0 ~ 5 重量%とからなる。

単量体混合物 (B) を、1 段目重合体ラテックスの存在下で重合させて 1 段目重合体の外層に混合物 (B) からの (共) 重合体を設けることにより、前記加工助剤が塩化ビニル系樹脂に添加されたとき、ゲル化を促進し、未ゲル化物の発生を防ぐことができる。この結果、塩化ビニル系樹脂に効率よく粘性や弾性を付与することができる。

単量体混合物 (B) 中のメタクリル酸メチルの割合が 49 重量% をこえると、良好なゲル化性が失われたり、未ゲル化物が発生しやすくなる。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも 1 種の単量体の割合が 51 重量% 未満の場合も同様である。さらに、これらと共重合可能なビニル系単量体は必要であれば 20

重量%をこえない範囲で用いることができるが、できるだけ少量であることが好ましい。

単量体混合物（B）中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1～8のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中ではアクリル酸ブチルがガラス転移温度の低い重合体が得られる点から好ましい。

単量体混合物（B）中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の加工助剤を製造するのに使用する単量体混合物（A）と単量体混合物（B）との割合は、合計量が100重量部になるように単量体混合物（A）50～99重量部、好ましくは60～95重量部、さらに好ましくは65～90重量部、単量体混合物（B）1～50重量部、好ましくは5～40重量部、さらに好ましくは10

～ 3 5 重量部である。

単量体混合物（A）（1 段目重合体）が 9 9 重量部をこえると、加工助剤の塩化ビニル系樹脂への分散性が損われ、未ゲル化物が発生するようになり、一方、5 0 重量部未満では塩化ビニル系樹脂のゲル化性が充分改良されなくなる。また、単量体混合物（B）からできる（共）重合体（2 段目重合体）の量が 5 0 重量部をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物にした場合のゲル化性、透明性が損われ、1 重量部未満では加工助剤の塩化ビニル系樹脂への分散性が損われ、未ゲル化物が発生するようになる。単量体混合物（B）からの（共）重合体は 1 段目重合体の外層に存在することでゲル化性、加工性を特異的に改善する。その結果、本発明の加工助剤の添加効果を飛躍的に高効率化させることができる。

本発明の加工助剤は、たとえば以下の方法で製造することができる。

まず、単量体混合物（A）を適当な媒体、乳化剤、重合開始剤および連鎖移動剤などの存在下で乳化重合させ、単量体混合物（A）から 1 段目重合体ラテックスを得る。ついで、1 段目重合体ラテックスに単量体混合物（B）を添加して順次重合を行なう。このように各々の混合物を逐次重合させることにより、1 段目重合体が内層となり、単量体混合物（B）からの（共）重合体が外層となる 2 段重合体混合物が製造される。

前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たとえば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホ

コハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤などがあげられる。

前記重合開始剤としては、水溶性や油溶性の重合開始剤などが使用される。たとえば通常の過硫酸塩などの無機重合開始剤、有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよいが、これら開始剤化合物と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせて、レドックス系で用いてもよい。好ましい過硫酸塩としては、たとえば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられる。好ましい有機過酸化物としては、たとえばｔ－ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどがあげられる。

前記連鎖移動剤にはとくに限定はないが、たとえばｔ－ドデシルメルカプタン、ｔ－デシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタンなどが使用され得る。

前記重合反応時の温度や時間などにもとくに限定はなく、使用目的に応じて所望の比粘度、粒子径になるように適宜調整すればよい。

単量体混合物（Ｂ）の添加にあたっては、前段の重合が完結していることを確認して添加することにより、前段の単量体混合物（Ａ）と混合することなく、各段の重合を行なうことができる。

このようにして得られる２段重合体混合物ラテックス

は平均粒子径 1 0 0 ~ 3 0 0 0 Å、好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 0 Å であり、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

得られた 2 段重合体混合物の比粘度  $\eta_{sp}$  は 0.5 以上、好ましくは 0.5 ~ 1.7、より好ましくは 0.6 ~ 1.6、さらに好ましくは 0.7 ~ 1.5 である。ここで、比粘度  $\eta_{sp}$  は試料 0.1 g をクロロホルム 1 0 0 m l 中に溶解させ、3 0 °C で測定した値である。前記比粘度が 0.5 未満の場合には、十分な加工性が得られなくなる。また、1.7 をこえると、透明性、加工性が低下する傾向にある。

また、えられた 2 段重合体混合物から、通常、平均粒子径が 3 0 ~ 3 0 0  $\mu$  m の白色粉末状のものを分離して、加工助剤として塩化ビニル系樹脂あるいは発泡剤含有塩化ビニル系樹脂に配合される。

本発明の加工助剤は、通常の方法にしたがって塩化ビニル系樹脂に混合することにより、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物が製造される。

前記塩化ビニル系樹脂と前記加工助剤との混合割合は、前記塩化ビニル系樹脂 1 0 0 部に対して前記加工助剤 0.1 ~ 3 0 重量部、好ましくは 0.5 ~ 2 0 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 重量部である。前記加工助剤の量が 0.1 重量部未満になると使用する効果が充分得られなくなり、3 0 重量部をこえると塩化ビニル系樹脂のすぐれた機械的特性が損われる。

前記塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単位 8 0

～ 100 重量%、塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体からの単位 0 ～ 20 重量%からなる重合体である。

前記塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体としては、たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度などには特別な限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用し得る。

このような塩化ビニル系樹脂の具体例としては、たとえばポリ塩化ビニル、80 重量%以上の塩化ビニル単量体とその他の共重合可能な単量体(たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなど)との共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記塩化ビニル系樹脂組成物を製造する際に、さらには発泡剤を添加して発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物にしてもよい。この場合、前記加工助剤は、発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤として使用されることになる。

前記発泡剤を含有する塩化ビニル系樹脂組成物における発泡剤の添加量は、その目的に応じて適宜きめればよく、とくに限定されるものではない。少なくなると十分な発泡倍率の成形体を得られず、多くなると均一な発泡成形体を得られ難いため、通常、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 0.2 ～ 6 重量部である。この場合、発泡成形体の発泡倍率は 2 ～ 5 倍程度になる。

本発明で使用される前記発泡剤としては、熱分解型無機発泡剤および熱分解型有機発泡剤が好ましい。前記熱分解型無機発泡剤の例としては、たとえば重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどがあげられる。また、前記熱分解型有機発泡剤としては、たとえばN,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物などがあげられる。また、前記以外の発泡剤として、二酸化炭素、チッ素などの不活性ガス、プロパン、ブタン、ペンタン、塩化メチル、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロメタンなどの有機溶剤系発泡剤も使用され得る。前記発泡剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明の（発泡剤含有）塩化ビニル系樹脂組成物には、実用に際して必要に応じて安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤などを配合して使用してもよい。

本発明の（発泡剤含有）塩化ビニル系樹脂組成物は、加工性にすぐれ、ブロー成形、インジェクション成形、カレンダー成形、押出成形などの方法で成形することができる。得られる成形体は透明性、光沢、表面の平滑性などの外観や、2次加工性にすぐれ、発泡成形に用いる場合には低比重の成形体を得られるため、塩化ビニル系樹脂を使用するすべての分野、たとえばフィルム、シート、異形成形体などに用いられる。とくに、低比重化お



よび表面の平滑性などの点から発泡成形体の製造に好ましく使用され得る。

以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」または「%」は、とくにことわらないかぎり、それぞれ「重量部」または「重量%」を表す。

以下の実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

(比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) の測定)

試料 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解させ、30℃の水浴中で一定温度に保ったユーベロード型粘度計を用いて測定した。

(ゲル化性)

ポリ塩化ビニル (平均重合度 680) 100 部に、加工助剤 6.0 部、炭酸カルシウム 5.0 部、酸化チタン 3.0 部、二塩基性亜リン酸鉛 3.0 部、ステアリン酸鉛 0.4 部、ステアリン酸カルシウム 0.8 部、ヒドロキシステアリン酸 (ヘンケル社、LOX IOL G-21) 0.3 部、脂肪酸エステル (ヘンケル社、LOX IOL G-32) 0.5 部、脂肪族アルコール二塩基性エステル (ヘンケル社、LOX IOL G-60) 0.4 部および酸化ポリエチレンワックス (ヘキスト社、ヘキストワックス PED-521) 0.5 部を配合したものをヘンシェルミキサーにて混合した。内温 110℃まで昇温後、冷却し、パウダーコンパウンドを得た。

得られたパウダーコンパウンド 62 g を小型混練試験機 (ブラベンダー社製プラスチックコーダー、PLE-33

1) を用いて、150℃の温度で混練し、混練時間対トルクの曲線で、最低のトルクと最大のトルクの点を結んだ直線の傾きからゲル化性を評価した。この傾きが大きいほどゲル化性がよいと判断した。

(透明性)

ポリ塩化ビニル(平均重合度680)100部に、加工助剤3.0部、オクチルスズメルカプト系安定剤1.5部、エポキシ化大豆油1.5部、ステアリン酸ブチル1.0部および脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部を配合したものをヘンシェルミキサーにて混合し、内温110℃まで昇温後、冷却し、パウダーコンパウンドを得た。

得られたパウダーコンパウンドを、8インチテストロールを用いて170℃で5分間の混練を行なったのち、180℃で15分間プレスし、厚さ3mmのプレス板を作製した。得られたプレス板の、全光線透過率および曇価をJIS-6714に準じて測定した。全光線透過率の数字が大きいほど透明性がよいことを示す。また、曇価は数字が小さいほどよいことを示す。

(発泡性)

ゲル化性の評価で使用された配合物に、さらにアゾジカルボンアミド1.0部を配合し、前記と同様の方法でパウダーコンパウンドを得た。東洋精機(株)製ラボプラストミル付属の小型押出機(2D20C)で170℃で成形した。得られた矩形成形体の比重を評価した。成形体の比重が低いものほど発泡倍率が高く、発泡性がよいといえる。

実施例 1

攪拌機付き 8 リットル反応器にあらかじめ水に溶解したジオクチルスルホコハク酸ソーダ 0.7 部を入れ、さらに以後加える副原料に含まれる水量もあわせて水の全量を 200 部となるように水を加えた。前記反応器内の液相部にチッ素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去したのち、攪拌しながら内容物を 70℃ に昇温した。

つぎに、前記反応器にメタクリル酸メチル (MMA) 60 部、アクリル酸ブチル (BA) 20 部よりなる単量体混合物 (A) を一括追加し、ついで過硫酸カリウム 0.005 部を添加したのち、1 時間攪拌をつづけ、重合を実質的に完結させた。

そののち、MMA 6 部および BA 14 部からなる単量体混合物 (B) を 1 時間あたり 30 部程度の速度で滴下した。滴下終了後、内容物を 90 分間、70℃ に保ち、そののち冷却して、ラテックスを得た。

重合転化率は 99.5% であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させた。90℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過した。得られた 2 段重合体混合物の脱水ケーキを 2 段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により 50℃ で 15 時間乾燥させて白色粉末状の試料 (1) を得た。

得られた試料を用いて、前記評価を行なった。処方とともに結果を表 1 に示す。

なお、表中、MMA はメタクリル酸メチル、BA はアクリル酸ブチル、BMA はメタクリル酸ブチル、EA はアクリル酸エチル、AN はアクリロニトリルを示す。

実施例 2 ～ 7 および比較例 1 ～ 3

表 1 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様に  
して試料 ( 2 ) ～ ( 1 0 ) を得た。

得られた試料を用いて、前記評価を行なった。結果を  
表 1 に示す。

表 1

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	比較例1	比較例2	比較例3
試料 No.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
組成 (部) 単量体混合物 (A) または同相当物	MMA	60	65	68	65	70	75	24	32	48
	BMA	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	BA	20	10	—	—	4	—	56	48	—
	EA	—	—	12	5	—	—	—	—	12
	AN	—	5	—	10	—	5	—	—	—
	St	—	—	—	5	6	—	—	—	20
単量体混合物 (B)	MMA	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	BA	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1 段目重合体の $\eta_{sp}$	1.11	1.13	1.12	1.12	1.11	1.11	1.06	1.11	1.12	1.03
2 段重合体混合物の $\eta_{sp}$	0.80	0.84	0.80	0.80	0.81	0.82	0.79	0.80	0.82	0.80
ラテックス平均粒子径 ( $\text{\AA}$ )	1600	1600	1500	1600	1700	1500	1600	1600	1600	1700
透明性	全光線透過率 (%) 曇価 (%)	72.5	69.6	69.6	68.7	68.9	67.5	50.0	58.3	59.7
		15.5	15.5	15.5	15.7	15.6	29.6	25.2	21.4	22.4
ゲル化性 (Nm/min.)	8.21	8.14	8.02	8.12	8.08	5.21	4.80	2.56	2.88	2.67
発泡性 (g/cm <sup>3</sup> )	0.43	0.45	0.46	0.44	0.46	0.50	0.55	0.88	0.85	0.80

表 1 の 結 果 よ り、 試 料 ( 1 ) ～ ( 7 ) を 用 い る と 良 好 な ゲ ル 化 性、 発 泡 性 を 有 す る 組 成 物 が 得 ら れ る が、 メ タ ク リ ル 酸 メ チ ル 以 外 の メ タ ク リ ル 酸 エ ス テ ル や ア ク リ ル 酸 エ ス テ ル や こ れ ら と 共 重 合 可 能 な ビ ニ ル 系 単 量 体 の 割 合 を 本 発 明 の 範 囲 を こ え て 高 く し た 単 量 体 混 合 物 ( A ) 相 当 物 を 用 い た 試 料 ( 8 ) ～ ( 1 0 ) を 用 い た 場 合 に は、 ゲ ル 化 性、 発 泡 性 が 低 下 す る こ と が わ か る。

実 施 例 8 ～ 1 2 お よ び 比 較 例 4 ～ 6

表 2 に 示 し た 組 成 に し た が っ て、 実 施 例 1 と 同 様 に し て 試 料 ( 1 1 ) ～ ( 1 8 ) を 得 た。

得 ら れ た 試 料 を 用 い て、 前 記 評 価 を 行 な っ た。 結 果 を 表 2 に 示 す。

表 2

実施例番号		8	9	10	11	12	比較例 4	比較例 5	比較例 6
試料 No.		(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
組成 (部)	単量体混合物 (A)	68	68	68	68	68	68	68	68
	BA	12	12	12	12	12	12	12	12
	単量体混合物 (B)	8	8	5	5	2	16	18	12
	または同相当物	2	2	—	—	—	4	2	—
	BA	10	8	13	13	15	—	—	—
	EA	—	2	—	—	3	—	—	—
	AN	—	—	2	—	—	—	—	3
	St	—	—	—	2	—	—	—	5
1 段目重合体の $\eta_{sp}$		1.12	1.12	1.13	1.13	1.07	1.12	1.13	1.09
2 段重合体混合物の $\eta_{sp}$		0.84	0.82	0.83	0.85	0.78	0.80	0.82	0.78
ラテックス平均粒子径 ( $\text{\AA}$ )		1600	1600	1600	1600	1500	1600	1600	1600
透明性	全光線透過率 (%)	72.0	72.2	69.5	69.3	67.0	58.6	55.2	53.3
	曇価 (%)	15.1	15.1	15.5	15.6	18.2	22.6	25.8	28.2
ゲル化性 (Nm/min.)		8.14	8.02	7.99	7.89	7.24	6.13	5.93	4.26
発泡性 ( $\text{g/cm}^3$ )		0.43	0.44	0.47	0.47	0.50	0.77	0.82	0.95

表 2 の結果より、試料（11）～（15）のように単量体混合物（B）の組成が本発明の範囲内である場合には、良好な透明性、ゲル化性および発泡性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である単量体混合物（B）相当物を用いた試料（16）～（18）を用いた場合には、透明性、ゲル化性および発泡性が低下することがわかる。

実施例 13～16 および比較例 7、8

表 3 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様にして試料（19）～（24）を得た。

得られた試料について、前記評価を行なった。結果を表 3 に示す。



表 3

実施例番号		13	14	15	16	比較例 7	比較例 8
試料 No.		(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
組成 (部)	単量体混合物(A)	51	60	68	77	32	24
	BA	9	10	12	13	8	6
	単量体混合物(B)	12	9	6	3	18	21
	BA	28	21	14	7	42	49
1 段目重合体の $\eta_{sp}$		1.23	1.18	1.12	1.06	1.35	1.42
2 段重合体混合物の $\eta_{sp}$		0.80	0.79	0.84	0.82	0.80	0.78
ラテックス平均粒子径 ( $\text{\AA}$ )		1500	1500	1600	1600	1600	1600
透明性	全光線透過率 (%)	48.2	67.2	71.5	67.5	35.3	28.4
	曇価 (%)	32.1	16.7	15.2	16.6	35.2	38.2
ゲル化性 (Nm/min.)		7.89	8.14	8.20	8.02	3.21	3.13
発泡性 (g/cm <sup>3</sup> )		0.56	0.47	0.45	0.50	0.85	0.91

表 3 の 結 果 よ り、試 料 ( 1 9 ) ~ ( 2 2 ) の よ う に、  
単 量 体 混 合 物 ( A ) の 量 が 本 発 明 の 範 囲 内 で あ る 場 合 に  
は、良 好 な ゲ ル 化 性、発 泡 性 を 有 す る 組 成 物 が 得 ら れ る。  
一 方、試 料 ( 2 3 )、( 2 4 ) の よ う に、単 量 体 混 合 物  
( A ) の 量 が 本 発 明 の 範 囲 よ り 少 量 で あ る 場 合 に は、ゲ  
ル 化 性、発 泡 性 が 充 分 で は な い こ と が わ か る。

#### 実 施 例 1 7 ~ 2 0

表 4 に 示 し た 組 成 に し た が っ て 実 施 例 1 と 同 様 に し て  
試 料 ( 2 5 ) ~ ( 2 8 ) を 得 た。

得 ら れ た 試 料 に つ い て、前 記 評 価 を 行 な っ た。結 果 を  
表 4 に 示 す。

#### 比 較 例 9

攪 拌 機 付 き 8 リ ッ ト ル 反 応 器 に あ ら か じ め 水 に 溶 解 し  
た ジ オ ク チ ル ス ル ホ コ ハ ク 酸 ソ ー ダ 0 . 5 部 お よ び 過 硫  
酸 カ リ ウ ム 0 . 0 3 部 を 入 れ、さ ら に 水 を 加 え て 水 の 全  
量 を 2 0 0 部 と し た。前 記 反 応 器 内 に チ ッ 素 を 流 通 さ せ  
る こ と に よ り 空 間 部 お よ び 水 中 の 酸 素 を 除 去 し た の ち、  
攪 拌 し な が ら 内 容 物 を 7 0 ℃ に 昇 温 し た。

つ ぎ に、前 記 反 応 器 に M M A 6 8 部、B A 1 2 部  
よ り な る 単 量 体 混 合 物 ( A ) を 1 時 間 あ た り 3 0 部 程 度  
の 速 度 で 滴 下 し た。滴 下 終 了 後、1 時 間 攪 拌 を つ づ け、  
重 合 を 実 質 的 に 完 結 さ せ た。

そ の の ち、M M A 6 部 お よ び B A 1 4 部 か ら な る  
単 量 体 混 合 物 ( B ) を 1 時 間 あ た り 3 0 部 程 度 の 速 度 で  
滴 下 し た。滴 下 終 了 後、内 容 物 を 9 0 分 間、7 0 ℃ に 保  
ち、そ の の ち 冷 却 し て、ラ テ ッ ク ス を 得 た。

重 合 転 化 率 は 9 9 . 4 % で あ っ た。実 施 例 1 と 同 様 に、  
得 ら れ た ラ テ ッ ク ス を 塩 化 カ ル シ ウ ム 水 溶 液 で 塩 析 凝 固

させた。90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過した。得られた2段重合体混合物の脱水ケーキを2段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて白色粉末状の試料(29)を得た。

得られた試料について、前記評価を行なった。処方とともに結果を表4に示す。

#### 比較例 10

表4に示した組成にしたがって比較例9と同様にして重合体試料(30)を得た。

得られた試料について、前記評価を行なった。結果を表4に示す。

表 4

実施例番号		17	18	19	20	比較例 9	比較例 10
試料 No.		(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
組成 (部)	単量体混合物(A)	68	68	68	68	68	68
	BA	12	12	12	12	12	12
	単量体混合物(B)	6	6	6	6	6	6
	BA	14	14	14	14	14	14
開始剤量 (部)		0.05	0.01	0.005	0.001	0.03	0.1
乳化剤量 (部)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5
1 段目重合体の $\eta_{sp}$		0.92	1.01	1.13	1.22	0.71	0.63
2 段目重合体混合物の $\eta_{sp}$		0.63	0.73	0.84	1.00	0.43	0.32
ラテックス平均粒子径 ( $\text{\AA}$ )		1600	1500	1600	1600	1500	1600
透明性	全光線透過率 (%)	69.8	71.2	70.8	70.5	71.8	71.9
	曇価 (%)	15.8	15.2	15.4	15.5	15.0	15.0
ゲル化性 (Nm/min.)		6.23	7.02	8.14	8.26	5.37	4.02
発泡性 ( $\text{g/cm}^3$ )		0.51	0.45	0.43	0.42	0.82	0.89

表 4 の結果より、1 段目重合体の  $\eta_{sp}$  は 0.7 以上であるが、2 段重合体混合物の  $\eta_{sp}$  が 0.5 未満の試料 (29)、また 1 段目重合体の  $\eta_{sp}$  が 0.7 未満でかつ 2 段重合体混合物の  $\eta_{sp}$  も 0.5 未満の試料 (30) を用いた場合には、十分な発泡性が得られないことがわかる。したがって、1 段目重合体の  $\eta_{sp}$  は 0.7 以上、かつ 2 段重合体混合物の  $\eta_{sp}$  は 0.5 以上でなければならないことがわかる。

実施例 21 ~ 23 および比較例 11、12

実施例 1 で用いた試料 (1) の塩化ビニル樹脂への配合割合の効果を評価するために、前記評価方法における試料 (1) 6.0 部 (塩化ビニル樹脂 100 部に対し) にかえて、表 5 に記載の配合部数にし、そのほかは前記評価方法と同様にして評価した。ただし、比較例 12 の場合には、組成物の不均一性がまして、透明性、発泡性を評価するのに適した成形体を得ることができなかった。結果を表 5 に示す。

表 5

実施例番号		21	22	23	比較例 11	比較例 12
試料 No.		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
配合部数 (部)		0.5	6	15	0.01	40
透明性	全光線透過率 (%)	70.2	72.5	68.3	50.5	—
	曇価 (%)	16.4	15.5	16.8	16.8	—
ゲル化性 (Nm/min.)		3.23	8.21	8.14	1.42	—
発泡性 (g/cm <sup>3</sup> )		0.82	0.43	0.46	1.02	—

表 5 の結果より、本発明の範囲内で試料 (1) を配合した組成物は、良好な透明性、ゲル化性、発泡性を有し

ているが、比較例 1 1 のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らして使用した場合には十分なゲル化性、発泡性が得られないことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の加工助剤を用いた樹脂組成物は、透明性が良好であるのに加えて、ゲル化性および発泡性が良好である。このような好ましい特徴を有する樹脂組成物が塩化ビニル系樹脂 1 0 0 部に対して 0 . 1 ~ 3 0 部という少量の加工助剤の添加により製造される。

## 請求の範囲

1. メタクリル酸メチル 51～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも1種の単量体 0～49重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0～20重量%とからなる単量体混合物（A）50～99重量部を乳化重合して得られた比粘度  $\eta_{sp}$  が 0.7 以上である（共）重合体のラテックスの存在下で、  
メタクリル酸メチル 0～49重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも1種の単量体 51～100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0～20重量%とからなる単量体混合物（B）50～1重量部を合計量が 100重量部となるように添加・重合して得られた比粘度  $\eta_{sp}$  が 0.5 以上である塩化ビニル系樹脂用加工助剤。
2. 塩化ビニル系樹脂用加工助剤が発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤である請求の範囲第1項記載の加工助剤。
3. 塩化ビニル系樹脂 100重量部および請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤 0.1～30重量部からなる塩化ビニル系樹脂組成物。
4. 塩化ビニル系樹脂 100重量部および請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤 0.1～30重量部からなる混合物に、さらに発泡剤を添加してなる発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物。

**This Page Blank (uspto)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. <sup>6</sup> C08L27/06, C08J9/04, C08F265/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>6</sup> C08L1/00-101/14, C08J9/00-9/42, C08F251/00-289/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 47-23443, A (Kaneka Corporation), 12 October, 1972 (12.10.72), Claims; page 4, upper left column, lines 9-15; page 5, upper right column, line 9 to page 9, lower left column, line 13 (Family: none)	1, 3
X	JP, 49-90338, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 August, 1974 (29.08.74), Claims, page 19, lower left column, line 18 to page 24, upper right column, line 13 & NL, 7317580, A & DE, 2363564, A & FR, 2212351, A & JP, 52-1745, B2 & US, 4052482, A & NL, 157337, B & CA, 1038534, A & DE, 2363564, B & NL, 157337, C & DE, 2363564, C	1, 3
X	JP, 49-120945, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 November, 1974 (19.11.74), Claims & DE, 2414561, A & FR, 2223404, A & AU, 6685574, A & US, 3925510, A & JP, 51-33821, B2 & GB, 1453109, A	1, 3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 16 November, 1999 (16.11.99)		Date of mailing of the international search report 30.11.1999
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04537

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& IT, 1007491, A      & FR, 2223404, B & CA, 1026889, A      & DE, 2414561, B & DE, 2414561, C      & NL, 159422, B	
X	JP, 50-123764, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 September, 1975 (29.09.75), Claims (Family: none)	1,3
X	JP, 1-215846, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 August, 1989 (29.08.89),	1,3
Y	Claims; page 3, upper left column, lines 2-19, And page 4, upper right column, lines 6-9 (Family: none)	2,4
A	JP, 50-123761, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 September, 1975 (29.09.75), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 56-163139, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 December, 1981 (15.12.81), page 5, lower left column, lines 9-16 & EP, 40543, A      & US, 4520166, A & EP, 40543, B      & JP, 63-65702, B2	1-4
A	JP, 60-258241, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 December, 1985 (20.12.85), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 10-17626, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 10-182911, A (Nippon Zeon Co., Ltd., et al.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08L27/06 , C08J 9/04 , C08F265/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08L1/00-101/14, C08J9/00-9/42 ,  
C08F251/00-289/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 47-23443, A (鐘淵化学工業株式会社) 12. 10月. 1972 (12. 10. 72), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第9-15行及び第5頁右上欄第9行-第9頁左下欄 第13行 (ファミリーなし)	1, 3
X	J P, 49-90338, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 8月. 1974 (29. 08. 74), 特許請求の範囲及び 第19頁左下欄第18行-第24頁右上欄13行 &NL, 7317580, A &DE, 2363564, A &FR, 2212351, A &JP, 52-1745, B2 &US, 4052482, A &NL, 157337, B &CA, 1038534, A &DE, 2363564, B	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 11. 99

国際調査報告の発送日

30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小 野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&NL, 157337, C &DE, 2363564, C	
X	JP, 49-120945, A (三菱レイヨン株式会社) 19. 11月. 1974 (19. 11. 74), 特許請求の範囲 &DE, 2414561, A &FR, 2223404, A &AU, 6685574, A &US, 3925510, A &JP, 51-33821, B2 &GB, 1453109, A &IT, 1007491, A &FR, 2223404, B &CA, 1026889, A &DE, 2414561, B &DE, 2414561, C &NL, 159422, B	1, 3
X	JP, 50-123764, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP, 1-215846, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 8月. 1989 (29. 08. 89), 特許請求の範囲, 第	1, 3
Y	3頁左上欄第2-19行及び第4頁右上欄第6-9行 (ファミリーなし)	2, 4
A	JP, 50-123761, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 56-163139, A (三菱レイヨン株式会社) 15. 12月. 1981 (15. 12. 81), 第5頁左下欄第9 -16行 &EP, 40543, A &US, 4520166, A &EP, 40543, B &JP, 63-65702, B2	1-4
A	JP, 60-258241, A (日本ゼオン株式会社) 20. 12月. 1985 (20. 12. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 10-17626, A (呉羽化学工業株式会社) 20. 1月. 1998 (20. 01. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 10-182911, A (日本ゼオン株式会社 外1名) 7. 7月. 1998 (07. 07. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4